

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-192440
 (43)Date of publication of application : 24.08.1987

(51)Int.Cl. C08L 47/00
 C08J 5/00
 C08L 9/00

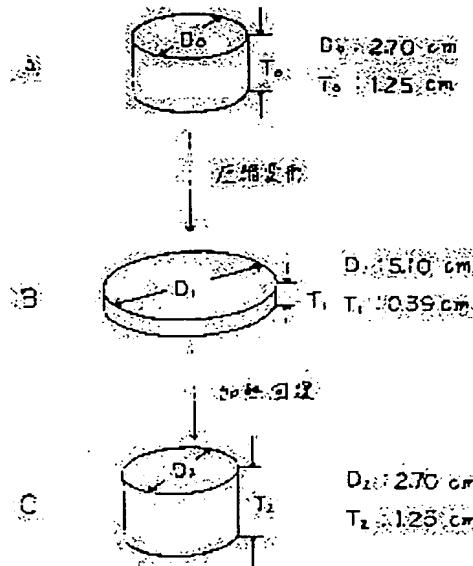
(21)Application number : 61-034150 (71)Applicant : KURARAY CO LTD
 (22)Date of filing : 18.02.1986 (72)Inventor : TAKECHI MIJURO
 DOI HARUMASA
 HARIMA HIROSHI

(54) SHAPE MEMORY MOLDING AND USE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled molding which can be deformed into any desired shape and whose deformation can be fixed at a temperature higher than the m.p. of the polymer, by using a crosslinkable composition based on a crystalline diene polymer of a specified melting range and containing a crosslinking agent.

CONSTITUTION: A crosslinkable composition is obtained by mixing 100pts.wt. crystalline diene polymer of m.p. of 40W100° C (e.g. trans-1,4-polysoprene having a degree of crystallinity of at least 90%) comprising a conjugated diene such as butadiene, isoprene or chloroprene with, optionally, 40pts.wt. natural rubber and/or synthetic rubber such as a synthetic cis-1,4-polysoprene rubber, and mixing the resulting mixture with a crosslinking agent (e.g., S or an S-donating compound) in an amount to give a crosslinking density $\leq 2.5 \times 10^{-4}$ mol/g. A crosslinked molding A formed by molding the above crosslinkable composition into any desired shape by extrusion, injection or the like and crosslinking the obtained molding is further deformed by heating and compression. This deformation is fixed by cooling to a temperature lower than the m.p. of the polymer (e.g., room temperature) to obtain a molding B. When this molding is heated again, it is restored to a molding C in the same state as before.



LEGAL STATUS

- [Date of request for examination]
- [Date of sending the examiner's decision of rejection]
- [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

⑯ 公開特許公報 (A) 昭62-192440

⑯ Int.Cl.
C 08 L 47/00
C 08 J 5/00
C 08 L 9/00

識別記号
LKL
CEQ
LAY

厅内整理番号
6561-4J
7258-4F
6561-4J

⑯ 公開 昭和62年(1987)8月24日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑯ 発明の名称 形状記憶性成形体およびその使用方法

⑯ 特願 昭61-34150
⑯ 出願 昭61(1986)2月18日

⑯ 発明者 武知三十郎 茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 クラレイソブレンケミカル株式会社内
⑯ 発明者 土居玄昌 茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 クラレイソブレンケミカル株式会社内
⑯ 発明者 針間浩 茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 クラレイソブレンケミカル株式会社内
⑯ 出願人 株式会社クラレ 倉敷市酒津1621番地
⑯ 代理人 弁理士本多堅

明細書

1. 発明の名称

形状記憶性成形体およびその使用方法

2. 特許請求の範囲

(1) 融点40～100℃の結晶性ジエン系直合体を主成分とする組成物からの架橋成形体であつて、所望の形状に変形でき、かつ前記直合体の融点以下の温度で該変形が固定できることを特徴とする形状記憶性成形体。

(2) 結晶性ジエン系直合体がトランス-1,4-ポリイソブレンである特許請求の範囲第1項記載の成形体。

(3) 融点40～100℃の結晶性ジエン系直合体を主成分とする組成物からの架橋成形体を所望の形状に変形し、次いで前記直合体の融点以下の温度に冷却して変形を固定した形状記憶性架橋成形体を前記直合体の融点以上の温度に加熱して該成形体の当初の形状に回復させることを特徴とする形状記憶性成形体の使用方法。

(4) 結晶性ジエン系直合体がトランス-1,4-

ポリイソブレンである特許請求の範囲第3項記載の使用方法。

3. 発明の詳細な説明

① 産業上の利用分野

本発明は、融点40～100℃の結晶性ジエン系直合体を用いた形状記憶性を有する架橋成形体およびその使用方法に関する。

② 従来の技術

高分子化合物の成形体において、その形状のままでは強留や組立て、搬送等の作業が困難な場合に、変形を与えて作業の際の取扱いが容易となる様に形状を変え、強留や組立て等が終了した後で加熱操作等により所定の形状に回復させ、本来の目的とする働きをさせることまたは変形した成形体を元の状態に回復させること自体に主眼を置いていた用途等に適した材料、すなわち形状記憶性成形体について従来から種々検討がなされている。

従来から、形状記憶性成形体については例えば、ノルボルネン系ポリマー成形体(特開昭59-53528号公報参照)、共役ジエンまたはエボ

ヤン基含有率と芳香族ビニル、不飽和ニトリルまたはアクリル酸エスチル等との共重合体成形体（特開昭60-28433号公報参照）あるいはポリカブロラクトンを用いた架橋成形体（特開昭59-11315号公報参照）等知られているが、それらは加工性が良くない、または形状を回復させる温度が高い等、何れも一長一短があつた。

（1）発明が解決しようとする問題点

本発明導性、成形加工性にすぐれ、そのままの形状では接着、組立て、搬送等の作業の困難な場合に作業しやすい形状に一旦変形し、前記作業を行なつた後に加熱操作により当初の所定の形状に回復させ、前記作業を終了させるというやり方で用いるのに適した形状記憶性成形体または変形した成形体を元の状態に回復させること自体を目的とする形状記憶性成形体およびその使用方法を提供することを目的とし、脱意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至つた。

（2）問題点を解決するための手段

本発明に上れば、上記目的は、融点40～100

℃の結晶性ジエン系重合体を主成分とする組成物からの架橋成形体であり、所望の形状に変形でき、かつ前記重合体の融点以下の温度で、該変形が固定できることを特徴とする形状記憶性成形体によつて、また融点40～100℃の結晶性ジエン系重合体を主成分とする組成物からの架橋成形体を所望の形状に変形し、次いで前記重合体の融点以下の温度に冷却して変形を固定した形状記憶性架橋成形体を前記重合体の融点以上の温度に加熱して該成形体の当初の形状を回復させることからなる使用方法によつて達成される。

前記成形体は、一旦実際の使用に必要な形状に架橋成形した後特定の温度下にて変形を与えて、再度特定の温度に加熱することにより変形は自動的に除去され成形体当初の形状またはそれに近い形状に回復させることができることから、このような機能が要求される分野での種々の利用が可能である。

本発明においては融点40～100℃の結晶性ジエン系重合体を主成分とする組成物を用いるが、

本発明は該重合体が常温（25℃）ですぐれた強度と弾性を有し、比較的低温で成形できるという特性を利用してなされたものである。なお、本発明において融点とは示差熱分析によつて測定される重合体の結晶の融解による吸熱ピークの最も高溫側の吸熱ピークを意味する。

このような条件を満たす重合体としては、ブタジエン、イソブレンまたはクロロブレン等の共役ジエンからなる結晶性重合体であればよく、最も好ましい例としては、トランス-1,4-ポリイソブレンまたはシンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンが挙げられる。とりわけ、トランス-1,4-ポリイソブレンが最適である。これらの結晶性重合体の結晶化度が低いと、該重合体を主成分とする組成物から得られる架橋成形体の強度が不充分となるので、前記重合体は高い立体規則性を示す構造をとる必要があり、例えばトランス-1,4-ポリイソブレンの場合には90%以上、好ましくは95%以上のトランス-1,4結合を含有することが望ましく、またシンジオタクチック-1,2

-ポリブタジエンの場合には90%以上、好ましくは95%以上の1,2-結合を有することが望ましい。

また、前記結晶性ジエン系重合体の分子量が小さ過ぎると、その強度が低下し、一方分子量が大き過ぎると溶融粘度が大きくなり、成形加工性が低下するので本発明で使用する結晶性ジエン系重合体は30℃のトルエン中における極限粘度が1.2～4.5、好ましくは1.5～3.5の範囲内にあるのが望ましい。

このような結晶性重合体としては、パラタもしくはガツタバーチヤ等の天然トランス-1,4-ポリイソブレン、または合成トランス-1,4-ポリイソブレンが挙げられる。本発明で好ましく用いられる合成トランス-1,4-ポリイソブレンの場合にはイソブレン単量体をチークラー系触媒を用いて重合することによつて、またシンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンの場合にはブタジエン単量体をアニオン型触媒を用いて重合することによつて得られる。

本発明において架橋成形体をつくるために組成物は、融点40～100℃の結晶性ジエン系直合体を主成分とし、架橋剤を含有するものであるが、組成物の融点が40～110℃、好ましくは50～100℃の範囲内にあつて、加工性や強度を損わず、しかも、架橋成形体にしたときに変形を与えた際に亀裂を生じさせない範囲で、具体的には結晶性ジエン系直合体100重量部に対して40重量部以下の範囲で、天然ゴム、合成シス-1,4-ポリイソブレンゴム(IR)、ポリブタジエンゴム(BR)、ステレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)、ステレン-イソブレン共重合体ゴム(SIR)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム(NBR)、アクリロニトリル-イソブレン共重合体ゴム(NIR)、エチレン-プロピレン共重合ゴム(EPRまたはEPDM)またはブチルゴム(IIR)等のゴム、またはそれらの混合物を配合してもよい。あるいは、さらに必要に応じて充填剤、ゴム補強剤、ゴム軟化剤、可塑剤、結晶核剤、老化防止剤、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、染料または粘着付与樹脂等のゴム、プラスチック配合剤を配合してもよい。

本発明において、融点40～100℃の結晶性ジエン系直合体を主成分とする架橋成形体のための組成物には架橋剤が配合される。前記架橋剤としては、例えば通常ゴム、プラスチック工業で一般に用いられている加硫剤が用いられる。好ましい加硫剤の例としては硫黄および硫黄供与性有機化合物、ジクミルバーオキサイド等の有機過酸化物が挙げられる。架橋剤を配合する際には加硫促進剤、加硫助剤または活性剤等の加硫薬品を用いてよい。

架橋剤の使用量は、一般に通常のゴム工業における使用範囲にあるが、結晶性ジエン系直合体、架橋剤の種類、他の配合剤の量等によつて異なり、形状記憶性との関係から一概に決められるものではなく、架橋剤の使用量は、形状記憶性との関係から架橋成形体の架橋密度の関係で規定した方が好ましい。架橋成形体が形状記憶性を示し、該成

形体を所望の形に変形する際に、または変形させた成形体を元の形に戻す際に成形体に亀裂発生等の不都合を生じないようにするためには、架橋剤は架橋密度が 2.5×10^{-4} モル/㎤以下、好ましくは $0.1 \times 10^{-4} \sim 2.5 \times 10^{-4}$ モル/㎤、特に好ましくは $0.3 \times 10^{-4} \sim 2.2 \times 10^{-4}$ モル/㎤の範囲内となる量を用いるのが望ましい。架橋密度が小さ過ぎると試型した架橋成形体を一旦変形した後加熱しても当初の形に回復しない。架橋密度が適切な範囲にあると、好ましい場合には変形除去後当初の状態の60%以上、特に好ましい場合には95%以上回復する。一方、架橋密度が大き過ぎると架橋成形体を試型したときにまたは当初の形に戻すときに亀裂を生じるようになる。

ここで架橋成形体の架橋密度(η)は膨潤度(α)を求め、膨潤度より膨潤試料中の結晶性ジエン系直合体の容積分率(v_2)を求め、該分率(v_2)からフロリ-ブーチュの式(P. J. Flory, A. M. Bueche)により算出されるものである。膨潤度(α)は架橋成形体を没液液(ベンゼン使用)に浸漬し、膨潤前後の

重量を測定し、それをもとに次式により算出される。

$$Q = \frac{W_b - W_a}{W_a} \cdot \frac{\rho_1}{\rho_2 \cdot \gamma} \quad \dots \dots (1)$$

式中、
 W_b ：膨潤後の架橋成形体の重量
 W_a ：膨潤前の架橋成形体の重量
 ρ_1 ：結晶性ジエン系直合体の密度(㎤/㎤)
 ρ_2 ：没液液の密度(㎤/㎤)
 γ ：配合による補正項

膨潤試料中の直合体の容積分率(v_2)は次式により算出される。

$$v_2 = \frac{1}{1+Q} \quad \dots \dots (2)$$

また、フロリーブーチュの式は次式で表わされる。

$$\eta = 1/Mc = \frac{-2.303 \log (1-v_2) + v_2 + \mu \cdot v_2^2}{V_1 \rho_1 (\sqrt{v_2} - v_2/2)} + \frac{2}{M} \quad \dots \dots (3)$$

η ：単位重量あたりの架橋の数(mol/㎤)
 Mc ：架橋間の鎖の平均分子量
 μ ：直合体の相互溶解度係数
 V_1 ：没液液のモル容積(㎤/mol)
 M ：架橋前の直合体の平均分子量

架橋成形体の製造は、結晶性ジエン系重合体および架橋剤、さらにはそれらに必要に応じてゴム、プラスチック配合剤を例えばオープンロール、バンパリーミキサーまたはニーダー等により混合して架橋性組成物を調製し、次いで該組成物を例えば押出成形、射出成形、圧縮成形等で所望の形に成形し、次いで架橋することによって行われる。前記組成物は加熱等の架橋化処理前には結晶性ジエン系重合体の融点をこえる温度で成形加工できるものである。成形条件および架橋条件は所望の形で架橋密度が前述した範囲内にあれば特に限定されるものではない。

このようにして所望の形とされた架橋成形体は、該成形体の形状または肉厚に応じて素手、工具あるいは成形成形機等の装置を用いて所望とする第2の形に変形されて用いられる。変形させる際の温度は該成形体が容易に変形し、かつ変形時に危険を生じさせない温度であればよい。一般的には結晶性ジエン系重合体の融点以上の温度が好ましい。変形温度が前記融点以上である場合には変形

後前記融点以下に急冷し、変形を固定することが好ましい。

このようにして得られた形状記憶成形体を当初の形状あるいはそれに近い形状に戻すには結晶性ジエン系重合体の融点以上に加熱すればよく、それによつて変形は自動的に除去され、形状が回復する。上記の加熱に際しては60~100°Cの温水、100°C前後の熱風が好ましく用いられる。なお、成形体を60~100°Cの温度にしても成形体は熱伝導率が低いので、人肌に接触させても火傷の心配がなく、この点にも本発明の形状記憶性成形体のメリットがある。

本発明の形状記憶性成形体は、一旦変形させた成形体を所定の形状まで回復しうるので、成形体の使用の際に、その形状のままでは装置や組立て、搬送等が困難を場合に取扱いが容易になる様形状を変え、装置や組立て等が終了した後で加熱操作により所定の形状に回復させ、本来の目的とする動きをさせるのに、また変形した成形体を元の状態に回復させること自体に主点を置いた用途に使

用できる。具体的には前者では、パイプや電線等の接合部の接合材やシール材、パイプや棒状物体の内、外部ラミネート材、スプリント材、各種固定材、衝撃吸収材等、後者では、玩具用部材、文具材、教材、装飾品材等である。

4. 実施例および効果

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例中における「部」は、特に断わらない限り「直並部」を意味する。

実施例1

30°Cのトルエン中で調定した遮蔽粘度3.2、トランス-1,4結合含有量99%のトランス-1,4-ポリイソブレン[クラレイソブレンTP-301]糊型、クラレトランスポリイソブレンTP-301]100部、軽質炭酸カルシウム30部、糊袋0.5部、ジクミルバーオキサイド[日本油脂糊型、バーキミルD]3部を8インチオープンロールを用いて、75±5°Cで混練し、シートを作成した。

このシートを圧縮永久直用金型を用い、100

°Cで5分間予熱後、100°Cで5分間、60kg/cm²の圧力で圧縮成形し、次いで145°Cで30分間加熱を行ない、架橋成形体サンプルを得た。次にこの成形体(A)を、80°C10分予熱後4mm金枠を用いて、100°C5分、60kg/cm²の圧力で圧縮し、変形を与えた後、室温迄冷却し変形固定した。この変形した成形体(B)を70°C温水に10分間放置したところ、成形体が元の状態に回復し、形状記憶性成形体が得られたことが判つた。成形体の圧縮変形し、次いで加熱回復した状況を第1図に示す。形状記憶性の指標として次式で求められる変形回復率(%)を求めたところ、直徑(B)および高さ(B)での変形回復率は各々100%であつた。

変形回復率(%)

$$\text{直徑} : \frac{D_2 - D_1}{D_0 - D_1} \times 100$$

D₀ : 圧縮変形前のサンプルの直徑

D₁ : 圧縮変形したサンプルの直徑

D₂ : 加熱回復したサンプルの直徑

$$\text{高さ} : \frac{T_2 - T_1}{T_0 - T_1} \times 100$$

T_0 : 正常変形前のサンプルの高さ

T_1 : 圧縮変形したサンプルの高さ

T_2 : 圧縮回復したサンプルの高さ

また架橋成形体(A)の梁橋密度をみるために次の条件でベンゼン溶解度およびベンゼン膨潤度を調べたところ、前者は247%、後者は5.0%であった。

・サンプルのベンゼン設置条件

80°C, 60分間

・ベンゼン溶解度

$$\text{溶解度} = \frac{W_b - W_c}{W_a} \times 100$$

・ベンゼン膨潤度

$$\text{膨潤度} (\%) = \frac{W_b - W_c}{W_c} \times 100$$

$$\left. \begin{array}{l} W_a : \text{浸漬前重量} \\ W_b : \text{ベンゼン膨潤時重量} \\ W_c : \text{乾燥後重量} \end{array} \right]$$

実施例 2

軽質炭酸カルシウムの使用量を150部とすること以外は実施例1と同様の方法で架橋成形体を作製した。実施例1と同様の方法により変形回復率を調べたところ、第1表に示した結果が得られた。

率を調べたところ、第1表に示した結果が得られた。

実施例 3

軽質炭酸カルシウムの使用量を150部とし、ナフチン系プロセスオイルを30部添加し、加硫時間を40分とするとと以外は実施例1と同様の方法で架橋成形体を作製した。その変形回復率を第1表に示した。

実施例 4

トランス-1,4-ポリイソブレンの使用量を70部とし、シス-1,4-ポリイソブレンを30部添加すること以外は実施例1と同様の方法により架橋成形体を作製した。その変形回復率を第1表に示した。

実施例 5

ジクミルバーオキサイドを全く使用せず、加硫促進剤を3部添加し、加硫時間を25分とする以外は実施例1と同様の方法により架橋成形体を作製した。その変形回復率を第1表に示した。

比較例 1 および 2

硫酸およびジクミルバーオキサイドを全く使用しないこと以外は実施例1と同様の方法により成形体を作製した。また、この方法においてトランス-1,4-ポリイソブレンの使用量を70部とし、シス-1,4-ポリイソブレンを30部添加すること以外は前記と同様の方法により成形体を作製した。

このようにして得られた成形体について変形回復率を調べた。その結果を第1表に示した。

第 1 表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
配合条件							
トランス-1,4-ポリイソブレン	100	100	100	70	100	100	70
シス-1,4-ポリイソブレン	-	-	-	30	-	-	30
軽質炭酸カルシウム	30	150	150	30	30	30	30
ナフテン系プロセスオイル	-	-	30	-	-	-	-
亜鉛 韋 (0.1)	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1
硫 黄	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	-	-
ジクミルバーオキサイド	3	3	3	3	-	-	-
加硫促進助剤 ²⁾	-	-	-	-	3	-	-
キュラストメーター							
(145°C) T_{10} (min)	1.6	2.0	3.2	1.4	8.6		
T_{90} (min)	21.3	34.3	34.7	24.2	14.6		
ν_0 (kg/cm)	2.0	3.4	1.4	3.1	1.8		
ν_{max} (min)	20.6	39.3	22.8	27.2	20.0		
加 硫 時 間 (min)	30	30	40	30	25		
変形回復結果							
サンプル投漬温水温度 (°C)	70	90	70	60	90	90	90
サンプル投漬時間 (min)	10	10	10	10	1	10	10
変形回復率: 直径 (%)	100	98.3	97.9	100	99.6	回復せず	回復せず
: 高さ (%)	100	96.3	95.3	100	99.5		
塑 伸 し、電 脊 発 生	なし	なし	なし	なし	なし		-

1) ナフテン系プロセスオイル: サンオイル社製サンセン450

2) テトラメチルチラムジスルフィド(ノクセラー-TT) / ジベンゾチアジルジスルフィド(ノクセラー-DM)を1/2(重量比)で配合

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の形状記憶成形体を圧縮変形→加熱回復したときの形状の変化を示した1例である。図中、Aは形状記憶成形体、Bは該成形体を圧縮変形したもの、Cは変形したものに加熱回復したものである。

特許出願人 株式会社 クラレ
代理人 弁理士 本多 駿

